

10/537838
Rec'd PCT/PTO 06 JUN 2005
PCT/JPC3/15577

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

07.01.04

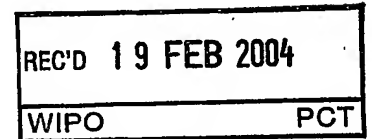
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 1 4 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 7 1 0 5 9
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 7 1 0 5 9]

出 願 人 鐘 淵 化 学 工 業 株 式 会 社
Applicant(s):

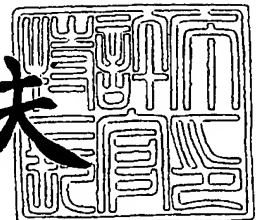


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 2 月 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 7 3 5 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 OSK-5051

【提出日】 平成15年 3月14日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B32B 27/34

【発明者】

 【住所又は居所】 滋賀県大津市下阪本 1-8-1

 【氏名】 西中賢

【発明者】

 【住所又は居所】 大津市仰木の里 4-7-15

 【氏名】 伊藤卓

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5-5-35

 【氏名】 田中滋

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5-5-32

 【氏名】 村上睦明

【特許出願人】

 【識別番号】 000000941

 【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

 【代表者】 武田正利

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 005027

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱可塑性ポリイミド樹脂フィルムおよびそれを用いた積層体の製造方法およびプリント配線板の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも、一方の面をプラズマ処理、コロナ処理、カップリング剤処理、過マンガン酸塩処理、紫外線照射処理、電子線照射処理、研磨剤を高速投射する表面処理、火炎処理、親水化処理、から選択される1種または複数の処理を組合わせて表面処理したことを特徴とする熱可塑性ポリイミド樹脂フィルム。

【請求項2】 少なくとも、熱可塑性ポリイミド樹脂層とその表面に金属層を設けた積層体の製造方法であって、該熱可塑性ポリイミド樹脂表面にプラズマ処理、コロナ処理、カップリング剤処理、過マンガン酸塩処理、紫外線照射処理、電子線照射処理、研磨剤を高速投射する表面処理、火炎処理、親水化処理、から選択される1種または複数の処理を組合わせて表面処理した後、該表面処理面に金属層を形成することを特徴とする積層体の製造方法。

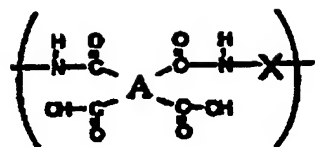
【請求項3】 請求項2記載の金属層の形成方法が、無電解めっきであることを特徴とする積層体の製造方法。

【請求項4】 請求項2記載の金属層の形成方法が、スパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法または化学蒸着法のいずれかであることを特徴とする積層体の製造方法。

【請求項5】 前記金属層が、チタンまたはその合金、クロムまたはその合金、ニッケルまたはその合金、コバルトまたはその合金、あるいは金またはその合金からなる第1金属層と該第1金属層上に形成する銅またはその合金からなる第2金属層からなることを特徴とする請求項2～4のいずれかに記載の積層体の製造方法。

【請求項6】 前記熱可塑性ポリイミド層が下記一般式(1)で表されるポリイミド酸を脱水閉環して得られる熱可塑性ポリイミドを含有することを特徴とする請求項2～5のいずれかに記載の積層体の製造方法。

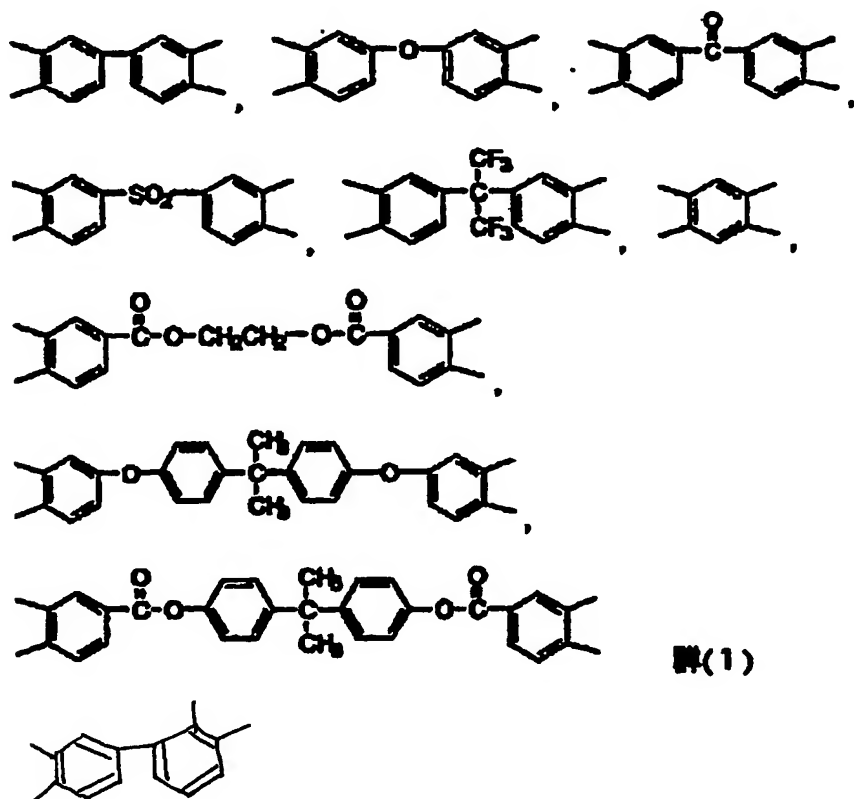
【化1】



一般式 (1)

(式中、Aは4価の有機基、Xは2価の有機基を示す)、
ただし、一般式(1)中のAは下記一般式群(1)から選択されたものであり、
一般式(1)中のXは下記一般式群(2)から選択されたものである。

【化2】



群(1)

または複数の処理を組合わせて表面処理したことを特徴とする非熱可塑性ポリイミドフィルム／熱可塑性ポリイミド樹脂積層体。

【請求項 8】 請求項 7 記載の非熱可塑性ポリイミドフィルム／熱可塑性ポリイミド樹脂積層体の表面処理面に金属層を形成することを特徴とする積層体の請求項 2～6 記載の積層体の製造方法。

【請求項 9】 前記非熱可塑性ポリイミド層の少なくとも一方の面上に形成された熱可塑性ポリイミド層の厚みが $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、かつ非熱可塑性ポリイミド層の厚さよりも薄いことを特徴とする請求項 8 記載の積層体の製造方法。

【請求項 10】 請求項 2～9 記載の方法で製造した積層体を用いることを特徴とするプリント配線板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電気・電子機器等に広く使用される、高分子フィルム上に銅の金属層を形成した積層体を用いてなるプリント配線板の製造法に関係する。さらに詳しくはビアホール形成工程、デスミヤ工程など、通常のプリント配線板の製造プロセスが適用可能であり、さらに接着性、環境安定性に優れた高密度フレキシブルプリント配線板、フレキシブルプリント配線板を積層した多層フレキシブルプリント配線板、フレキシブルプリント配線板と硬質プリント配線板を積層したりジッド・フレックス配線板、ビルドアップ配線板、TAB (Tape Automated Bonding) 用テープ、プリント配線板上に直接半導体素子を実装したCOF (Chip On Film) 基板、MCM (Multi Chip Module) 基板、等の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

表面に回路を形成したプリント配線板が、電子部品や半導体素子等を実装するために広く用いられ、近年の電子機器の小型化、高機能化の要求に伴い、その様なプリント配線板には、回路の高密度化や薄型化が強く望まれている。特にライン／スペースの間隔が $25\text{ }\mu\text{m}/25\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるような微細回路形成方法の

確立はプリント配線板分野の重要な課題である。

【0003】

通常プリント配線板においては、基板となる高分子フィルムと回路との間の接着はアンカー効果と呼ばれる表面の凹凸によって達成されている。そのため一般にフィルム表面を粗化する工程が設けられ、通常その表面にはR_z値換算で3～5μm程度の凹凸がつけられる。この様な基板表面の凹凸は形成される回路のライン/スペースの値が30/30μm以上である場合には問題とならないが、30/30μm以下、特に25/25μm以下の線幅の回路形成には重大な問題となる。その理由はこの様な高密度の細線である回路線が基盤表面の凹凸の影響を受けるためである。従って、ライン/スペースの値が25/25μm以下の回路の形成には、表面平滑性の高い高分子基板への回路形成技術が必要となり、その平面性はR_z値換算で2μm以下、さらに望ましくは1μm以下である必要がある。当然この場合には、接着力として上記アンカー効果は期待出来なくなるので、別の接着方法の開発が必要となる。

【0004】

一方、回路基板にはより高密度の微細配線が求められると同時に、高温高湿などのより厳しい環境下での安定性が求められるようになってきており、特に高分子フィルムと回路配線の接着性についても高温・高湿の環境に耐えることが要求されている。

【0005】

さらに、両面プリント配線板や多層プリント配線板のような場合には、層間の回路を導通させるビアホール形成が不可欠である。そのため、その様なプリント配線板は通常、レーザーによるビアホール形成工程、デスミヤ工程、触媒付与工程、無電解めっき銅を施す工程、等を経て回路形成がおこなわれる。

【0006】

さらに、回路形成はエッチングによるいわゆるサブトラクティブ法により行われる場合や、レジスト膜を形成する工程、無電解めっき膜が露出している部分への電解銅めっき工程、レジスト被膜の除去工程、余分な無電解銅めっき皮膜のエッチング工程から成る、いわゆるセミアディティブ法により製造される場合もある。

る。したがって、配線回路と高分子フィルム間の接着性はこれらのプロセスに耐えるものである必要がある事は言うまでもない。

【0007】

ポリイミドフィルムと回路配線との接着性改善についてはこれまでも種々の検討が試みられている。例えば、ポリイミドフィルムにチタン系の有機化合物を添加することにより接着性を改善する技術（1）、あるいは、Sn、Cu、Zn、Fe、Co、MnまたはPdからなる金属塩によってコートされた表面接着力の改善されたポリイミドなどが開示されている（2）。また、ポリアミド酸固化フィルムに耐熱性表面処理剤を塗布した後イミド化したポリイミドフィルムをメタライズする方法が開示されている（3）。さらに、ポリイミドフィルムの表面にチタン元素を存在させる手法が開示されている（4）。また、本発明者らによって熱可塑性ポリイミド表面に乾式鍍金法により導体層を形成しそれを加圧および熱処理して融着せしめポリイミドと接着層との密着強度を強化する手法が開示されている（7）。また、金属箔の接着性向上の取り組みとしては金属箔と熱可塑性ポリイミドを接着させる方法が開示されている（8）。

これらのポリイミドフィルム表面に蒸着、等の物理的方法で形成した金属層は、通常のポリイミドフィルム表面に形成した金属層に比較して優れた接着強度を有しているが、これらの発明の方法で作製されたポリイミドフィルム／金属間の接着はレーザーによるビアホール形成工程とデスマヤ工程によって剥離してしまう場合がある。また、ポリイミドフィルムを親水化处理した後無電解めっき処理する方法が開示されている。（7）さらに親水化したポリイミドフィルムに無電解めっきを施した後不活性雰囲気下で熱処理を施す技術が開示されている。（8）これらの方法は非熱可塑性ポリイミド樹脂の処理を前提としており、前記と同様にデスマヤ工程に対する耐性は低い。

【0008】

【特許文献1】

特許第1,948,445号（米国特許第4,742,099号）

【0009】

【特許文献2】

特開平6-73209号公報(米国特許第5,227,224号)

【0010】

【特許文献3】

米国特許第5,130,192号

【0011】

【特許文献4】

特開平11-7147

【0012】

【特許文献5】

特開2002-113812

【0013】

【特許文献6】

特開平08-230103

【0014】

【特許文献7】

特開平5-90737

【0015】

【特許文献8】

特開平8-31881

【0016】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記問題点を改善するために成されたもので、その目的とするところは、(1)表面平滑性に優れたポリイミドフィルム上に強固に接着された微細な回路配線を形成出来る事、(2)レーザーによるビアホール形成工程、デスミヤ工程から最終的な回路形成に至るプリント配線板の製造プロセスに耐える接着を実現する事、(3)常態および高温・高湿下での接着安定性に優れたプリント配線板を提供する事、にある。

【0017】

本発明者らは、上記した問題点を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、プラズマ

処理、コロナ処理、カップリング剤処理、過マンガン酸塩処理、紫外線照射処理、電子線照射処理、研磨剤を高速投射する表面処理、火炎処理、親水化処理、から選択される1種または複数の処理を組合わせて表面処理した熱可塑性ポリイミド樹脂フィルムおよび、それを用いた積層体に金属層を形成することが有効であることを見出した。本発明の熱可塑性ポリイミド樹脂フィルムおよび、それを用いた積層体の製造方法を用いる事により、高密度で耐環境安定性に優れた積層体、フレキシブルプリント配線板、フレキシブルプリント配線板を積層した多層フレキシブルプリント配線板、フレキシブルプリント配線板と硬質プリント配線板を積層したリジッド・フレックス配線板、ビルドアップ配線板、TAB用テープ、プリント配線板上に直接半導体素子を実装したCOF基板、MCM基板、等を製造できる。

【0018】

【課題を解決するための手段】

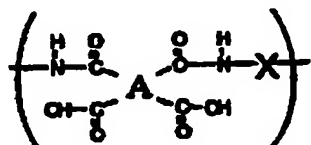
本発明は以下の構成からなる製造方法を提供するものであり、これにより上記目的が達成される。

- 1) 少なくとも、一方の面をプラズマ処理、コロナ処理、カップリング剤処理、過マンガン酸塩処理、紫外線照射処理、電子線照射処理、研磨剤を高速投射する表面処理、火炎処理、親水化処理、から選択される1種または複数の処理を組合わせて表面処理したことを特徴とする熱可塑性ポリイミド樹脂フィルム。
- 2) 少なくとも、熱可塑性ポリイミド樹脂層とその表面に金属層を設けた積層体の製造方法であって、該熱可塑性ポリイミド樹脂表面にプラズマ処理、コロナ処理、カップリング剤処理、過マンガン酸塩処理、紫外線照射処理、電子線照射処理、研磨剤を高速投射する表面処理、火炎処理、親水化処理、から選択される1種または複数の処理を組合わせて表面処理した後、該表面処理面に金属層を形成することを特徴とする積層体の製造方法。
- 3) 前記金属層の形成方法が、無電解めっきであることを特徴とする積層体の製造方法。
- 4) 前記金属層の形成方法が、スパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法または化学蒸着法のいずれかであることを特徴とする積層体の製造方法

- 5) 前記金属層が、チタンまたはその合金、クロムまたはその合金、ニッケルまたはその合金、コバルトまたはその合金、あるいは金またはその合金からなる第1金属層と該第1金属層上に形成する銅またはその合金からなる第2金属層からなることを特徴とする2)～4)のいずれかに記載の積層体の製造方法。
- 6) 前記熱可塑性ポリイミド層が下記一般式(1)で表されるポリアミド酸を脱水閉環して得られる熱可塑性ポリイミドであることを特徴とする2)～5)のいずれかに記載の積層体の製造方法。

【0019】

【化4】

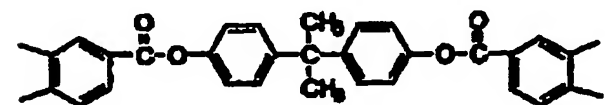
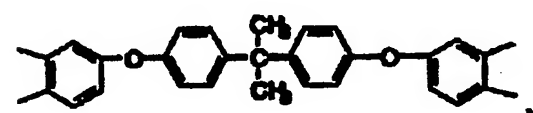
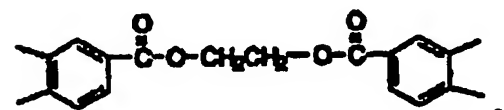
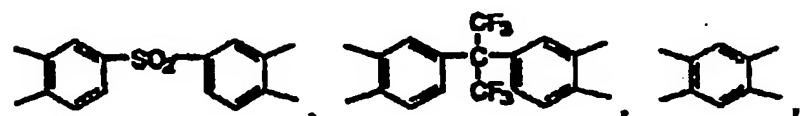
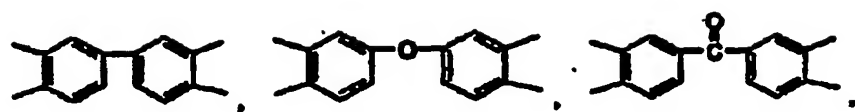


一般式(1)

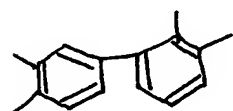
(式中、Aは4価の有機基、Xは2価の有機基を示す)、
ただし、一般式(1)中のAは下記一般式群(1)から選択されたものであり、
一般式(1)中のXは下記一般式群(2)から選択されたものである。

【0020】

【化5】



群(1)



【0021】

の処理を組合わせて表面処理したことを特徴とする積層体の製造方法。

8) 前記積層体の表面処理面に金属層を形成することを特徴とする2)～6)記載の積層体の製造方法。

9) 前記非熱可塑性ポリイミド層の少なくとも一方の面上に形成された熱可塑性ポリイミド層の厚みが $10\mu\text{m}$ 以下であり、かつ非熱可塑性ポリイミド層の厚さよりも薄いことを特徴とする請求項7記載の積層体の製造方法。

9) 1)～8)記載の方法で製造した積層体を用いることを特徴とするプリント配線板の製造方法。

【0022】

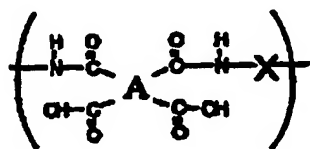
【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を具体的に説明する。

まず、本発明に係る積層体に用い得る熱可塑性ポリイミドについて説明する。ここで言う熱可塑性ポリイミドとしては下記一般式(1)

【0023】

【化7】

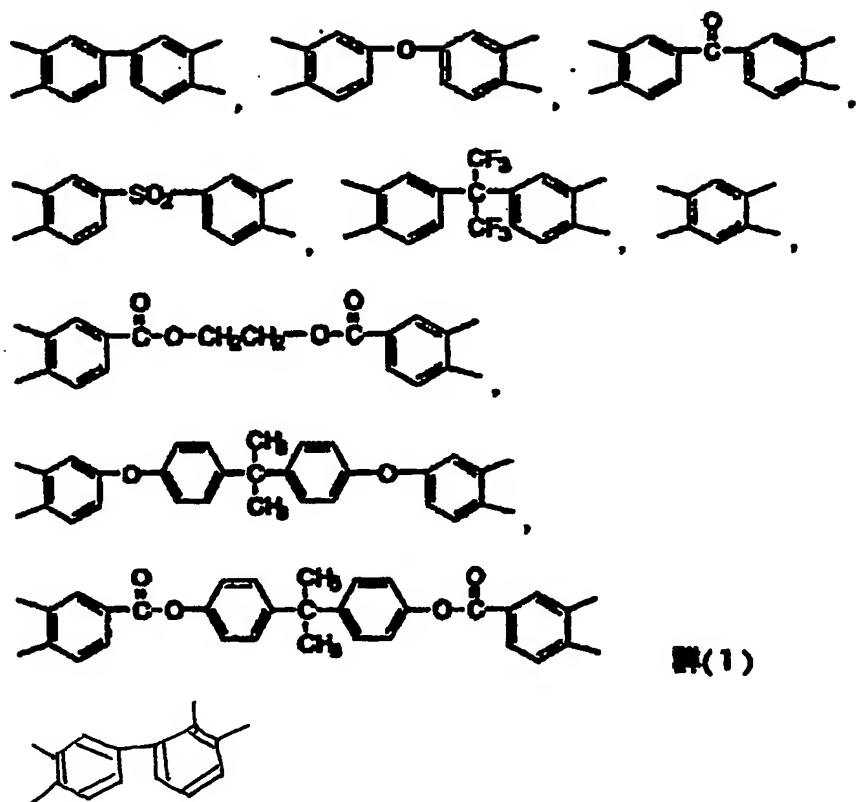


一般式(1)

(式中、Aは4価の有機基、Xは2価の有機基を示す)、で表されるポリアミド酸を脱水閉環して得られる熱可塑性ポリイミドが好ましく、一般式(1)中のAが一般式群(1)に示す4価の有機基から選択される基であることが好ましく、同一または異なってもよい。

【0024】

【化8】



群(1)

また、前記一般式(1)中のXは一般式群(2)

【0025】

1種とジアミンの少なくとも1種を、実質的等モル量を有機溶媒中に溶解させて、得られたポリアミド酸有機溶媒溶液を、制御された温度条件下で、上記酸二無水物とジアミンの重合が完了するまで攪拌することによって製造される。また、ポリイミドはポリアミド酸をイミド化して得られるが、イミド化には、熱キュア法及びケミカルキュア法のいずれかを用いる。熱キュア法は、脱水閉環剤等を作用させずに加熱だけでイミド化反応を進行させる方法である。また、ケミカルキュア法は、ポリアミド酸有機溶媒溶液に、無水酢酸等の酸無水物に代表される化学的転化剤（脱水剤）と、イソキノリン、 β -ピコリン、ピリジン等の第三級アミン類等に代表される触媒とを作用させる方法である。無論、ケミカルキュア法に熱キュア法を併用してもよく、イミド化の反応条件は、ポリアミド酸の種類、熱キュア法及び／またはケミカルキュア法の選択等により変動し得る。

ポリアミド酸を合成するための好ましい溶媒は、アミド系溶媒すなわちN，N-ジメチルフォルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどであり、N，N-ジメチルフォルムアミドが特に好ましく用いられる。

【0026】

これらの熱可塑性ポリイミドを得るために上記群（1）に挙げた酸二無水物残基を与える酸二無水物やその他の使用可能な酸二無水物として、ビス（2，3-ジカルボキシフェニル）メタン二無水物、ビス（3，4-ジカルボキシフェニル）メタン二無水物、1，1-ビス（2，3-ジカルボキシフェニル）エタン二無水物、1，1-ビス（3，4-ジカルボキシフェニル）エタン二無水物、1，2-ビス（3，4-ジカルボキシフェニル）エタン二無水物、2，2-ビス（3，4-ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、1，3-ビス（3，4-ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、1，2，5，6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2，3，6，7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3，4，9，10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、p-フェニレンジフタル酸無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物を例示できる。

【0027】

また、同じくこれらの熱可塑性ポリイミドを得るために、上記群（2）に挙げ

たジアミン残基を与えるジアミンやその他の使用可能なジアミンとして、1, 2-ジアミノベンゼン、3, 3'-ジクロロベンジジン、3, 3'-ジメトキシベンジジン、1, 5-ジアミノナフタレン、4, 4'-ジアミノジフェニルジエチルシラン、4, 4'-ジアミノジフェニルシラン、4, 4'-ジアミノジフェニルエチルホスフィンオキシド、4, 4'-ジアミノジフェニルN-メチルアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルN-フェニルアミン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、3, 4'-ジアミノベンズアニリド、3, 3'-ジアミノベンズアニリド、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、1, 1-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、2, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、4, 4'-ビス[4-(4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル)フェノキシ]ベンゾフェノン、4, 4'-ビス[4-(4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル)フェノキシ]ジフェニルスルホン、ビス[4-{4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ}フェニル]スルホン、1, 4-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)- α , α -ジメチルベンジル]ベンゼン、1, 3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)- α , α -ジメチルベンジル]ベンゼン、4, 4'-ジアミノジフェニルエチルホスフィンオキシド及びそれらの類似物を例示できる。

【0028】

本発明の熱可塑性ポリイミドを得る為のこれら酸二無水物とジアミンの組み合わせの中で、群(1)に挙げた酸二無水物残基を与える酸二無水物から選ばれた

少なくとも一種の酸二無水物と、群(2)に挙げたジアミン残基を与えるジアミンから選ばれた少なくとも一種のジアミンの組み合わせが好ましく、またその中でも酸二無水物として2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、オキシジフタル酸無水物、エチレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、ビスフェノールAビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、4, 4'-(4, 4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ビス(無水フタル酸)、またジアミンとして1, 3-ジアミノベンゼン、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホンが工業的に入手可能であり、また得られる熱可塑性ポリイミドの吸水率が低くなる、誘電率が小さい、誘電正接が小さい等の優れた特性を有し、また本発明の効果である接着強度を上げる効果を発現するため特に好ましく使用可能である。

本発明により好ましい、酸無水物成分とジアミン成分の組合わせとしては、例えばビスフェノールAビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)と2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパンの組合わせ、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、エチレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)と2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパンの組合わせ、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルの組合わせ、4, 4'-(4, 4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ビス(無水フタル酸)と1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンの組合わせなどが例示される。

【0029】

上記の方法で得られる熱可塑性ポリイミド樹脂により、熱可塑性ポリイミド樹脂層を得ることができるが、熱可塑性ポリイミド樹脂層は、公知の方法で無機あ

るいは有機物のフィラー、有機リン化合物等の可塑剤や酸化防止剤を添加する形態も含み、エポキシ樹脂やシアナート樹脂、フェノール樹脂などの熱硬化性樹脂と混合する形態も含むものである。

【0030】

また、熱可塑性ポリイミド樹脂層の単層フィルムとしてもよいが、回路基板の耐熱性や熱膨脹特性などの点から、コアフィルムとその少なくとも片方の面に熱可塑性ポリイミド層を形成するという構成にしても良い。

【0031】

ここで使用される非熱可塑性ポリイミドフィルムは公知の方法で製造することができる。即ちポリアミド酸を支持体に流延、塗布し、化学的あるいは熱的にイミド化することで得られる。好ましくは化学的にイミド化することがフィルムの靱性、破断強度、及び生産性の観点から好ましい。

【0032】

本発明に用いられる非熱可塑性ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸は、基本的には、公知のあらゆるポリアミド酸を適用することができる。本発明に用いられるポリアミド酸は、通常、芳香族酸二無水物の少なくとも1種とジアミンの少なくとも1種を、実質的等モル量を有機溶媒中に溶解させて、得られたポリアミド酸有機溶媒溶液を、制御された温度条件下で、上記酸二無水物とジアミンの重合が完了するまで攪拌することによって製造される。また、ポリイミドはポリアミド酸をイミド化して得られるが、イミド化には、熱キュア法及びケミカルキュア法のいずれかを用いる。熱キュア法は、脱水閉環剤等を作用させずに加熱だけでイミド化反応を進行させる方法である。また、ケミカルキュア法は、ポリアミド酸有機溶媒溶液に、無水酢酸等の酸無水物に代表される化学的転化剤（脱水剤）と、イソキノリン、 β -ピコリン、ピリジン等の第三級アミン類等に代表される触媒とを作用させる方法である。無論、ケミカルキュア法に熱キュア法を併用してもよく、イミド化の反応条件は、ポリアミド酸の種類、フィルムの厚さ、熱キュア法及び／またはケミカルキュア法の選択等により変動し得る。

【0033】

本発明になる非熱可塑性ポリイミドに合成のための適当な酸二無水物は、ピロ

メリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、オキシジフタル酸二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、4, 4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンジフタル酸無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、エチレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、ビスフェノールAビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、4, 4'-(4, 4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ビス(無水フタル酸)、p-フェニレンジフタル酸無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物及びそれらの類似物を含む。

【0034】

本発明に係る非熱可塑性ポリイミド合成に用いられる酸二無水物において、ピロメリット酸二無水物、オキシジフタル酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)が好ましく、これらを単独または、任意の割合の混合物が好ましく用いられる。

【0035】

本発明に係る非熱可塑性ポリイミド合成のために使用しうるジアミンとしては、1, 4-ジアミノベンゼン(p-フェニレンジアミン)、1, 3-ジアミノベンゼン、1, 2-ジアミノベンゼン、ベンジジン、3, 3'-ジクロロベンジジ

ン、3, 3' -ジメチルベンジジン、3, 3' -ジメトキシベンジジン、3, 3'
' -ジヒドロキシベンジジン、3, 3' , 5, 5' -テトラメチルベンジジン、
4, 4' -ジアミノジフェニルプロパン、4, 4' -ジアミノジフェニルヘキサ
フルオロプロパン、1, 5 -ジアミノナフタレン、4, 4' -ジアミノジフェニ
ルジエチルシラン、4, 4' -ジアミノジフェニルシラン、4, 4' -ジアミノ
ジフェニルエチルホスフィンオキシド、4, 4' -ジアミノジフェニルN-メチ
ルアミン、4, 4' -ジアミノジフェニルN-フェニルアミン、4, 4' -ジア
ミノジフェニルエーテル、3, 4' -ジアミノジフェニルエーテル、3, 3' -
ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' -ジアミノジフェニルチオエーテル、3
, 4' -ジアミノジフェニルチオエーテル、3, 3' -ジアミノジフェニルチオ
エーテル、3, 3' -ジアミノジフェニルメタン、3, 4' -ジアミノジフェニ
ルメタン、4, 4' -ジアミノジフェニルメタン、4, 4' -ジアミノジフェニ
ルスルフォン、3, 4' -ジアミノジフェニルスルフォン、3, 3' -ジアミノ
ジフェニルスルフォン、4, 4' -ジアミノベンズアニリド、3, 4' -ジアミ
ノベンズアニリド、3, 3' -ジアミノベンズアニリド、4, 4' -ジアミノベ
ンゾフェノン、3, 4' -ジアミノベンゾフェノン、3, 3' -ジアミノベンゾ
フェノン、ビス [4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル] メタン、ビス [4 -
(4 - アミノフェニキシ) フェニル] メタン、1, 1 - ビス [4 - (3 - アミノ
フェノキシ) フェニル] エタン、1, 1 - ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ)
フェニル] エタン、1, 2 - ビス [4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル] エ
タン、1, 2 - ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] エタン、2, 2
- ビス [4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2 - ビス [4
- (4 - アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2 - ビス [4 - (3 - ア
ミノフェノキシ) フェニル] ブタン、2, 2 - ビス [3 - (3 - アミノフェノキ
シ) フェニル] - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン、2, 2 -
ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘ
キサフルオロプロパン、1, 3 - ビス (3 - アミノフェノキシ) ベンゼン、1,
4 - ビス (3 - アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 4' - ビス (4 - アミノフェ
ノキシ) ベンゼン、4, 4' - ビス (4 - アミノフェノキシ) ビフェニル、4,

4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、1,4-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、1,3-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、4,4'-ビス[3-(4-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ジフェニルエーテル、4,4'-ビス[3-(3-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ジフェニルエーテル、4,4'-ビス[4-(4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル)フェノキシ]ベンゾフェノン、4,4'-ビス[4-(4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル)フェノキシ]ジフェニルスルホン、ビス[4-{4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ}フェニル]スルホン、1,4-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)- α , α -ジメチルベンジル]ベンゼン、1,3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)- α , α -ジメチルベンジル]ベンゼン、4,4'-ジアミノジフェニルエチルホスフィンオキシド、等及びそれらの類似物を含む。

【0036】

本発明の非熱可塑性ポリイミドフィルムに用いられるこれらジアミンにおいて、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノベンズアニリド及びp-フェニレンジアミン、またはこれらの混合物は特に好ましく用いる事ができる。

【0037】

本発明に好ましい酸二無水物とジアミン類の組み合わせは、ピロメリット酸二無水物と4,4'-ジアミノジフェニルエーテルの組み合わせ、ピロメリット酸二無水物と4,4'-ジアミノジフェニルエーテル及びp-フェニレンジアミンの組み合わせ、ピロメリット酸二無水物、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)と4,4'-ジアミノジフェニルエーテル及びp-フェ

ニレンジアミンの組み合わせ、ピロメリット酸二無水物、p-フェニレンビス（トリメリット酸モノエステル酸無水物）、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル及びp-フェニレンジアミンの組合わせである。これらのモノマーを組み合わせで合成した非熱可塑性ポリイミドは適度な弾性率、寸法安定性、低吸水性等の優れた特性を発現し、本発明の各種積層体に用いるのに好適である。

【0038】

ポリアミド酸を合成するための好ましい溶媒は、アミド系溶媒すなわちN, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどであり、N, N-ジメチルホルムアミドが特に好ましく用いられる。

また、イミド化をケミカルキュア法により行なう場合、本発明に係るポリアミド酸組成物に添加する化学的転化剤は、例えば脂肪族酸無水物、芳香族酸無水物、N, N'-ジアルキルカルボジイミド、低級脂肪族ハロゲン化物、ハロゲン化低級脂肪族ハロゲン化物、ハロゲン化低級脂肪酸無水物、アリールホスホン酸ジハロゲン化物、チオニルハロゲン化物またはそれら2種以上の混合物が挙げられる。それらのうち、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水ラク酸等の脂肪族無水物またはそれらの2種以上の混合物が、好ましく用い得る。これらの化学的転化剤はポリアミド酸溶液中のポリアミド酸部位のモル数に対して1～10倍量、好ましくは1～7倍量、より好ましくは1～5倍量を添加するのが好ましい。また、イミド化を効果的に行うためには、化学的転化剤に触媒を同時に用いることが好ましい。触媒としては脂肪族第三級アミン、芳香族第三級アミン、複素環式第三級アミン等が用いられる。それらのうち複素環式第三級アミンから選択されるものが特に好ましく用い得る。具体的にはキノリン、イソキノリン、 β -ピコリン、ピリジン等が好ましく用いられる。これらの触媒は化学的転化剤のモル数に対して1/20～10倍量、好ましくは1/15～5倍量、より好ましくは1/10～2倍量のモル数を添加する。これらの、化学的転化剤及び触媒は、量が少ないとイミド化が効果的に進行せず、逆に多すぎるとイミド化が早くなり取り扱いが困難となる。

【0039】

上記種々の公知の方法で得られる非熱可塑性ポリイミドフィルムは、公知の方法で無機あるいは有機物のフィラー、有機リン化合物等の可塑剤や酸化防止剤を添加してもよく、該非熱可塑性ポリイミドフィルムの少なくとも片方の面に熱可塑性ポリイミド層を形成することから、その接着性を向上するために、コロナ放電処理、プラズマ放電処理、イオンガン処理、等の公知の物理的表面処理や、プライマー処理等の化学的表面処理を施し、さらに良好な特性を付与し得る事が出来る。

【0040】

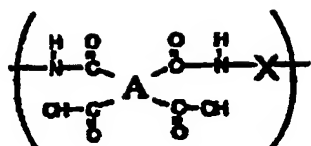
非熱可塑性ポリイミドフィルムの厚みは、 $2\mu\text{m}$ 以上、 $125\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以上、 $75\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。この範囲より薄いと積層体の剛性が不足するばかりでなく、フィルムの取り扱いが困難となり、さらにその表面への熱可塑性ポリイミド層の形成も困難となる。一方、フィルムが厚すぎると、プリント配線板を製造する際に、インピーダンス制御の点から回路幅を広くする必要があるので、プリント配線板の小型化、高密度化の要請に逆行する。

【0041】

これらの非熱可塑性ポリイミドフィルムの表面に熱可塑性ポリイミド樹脂層を形成する方法は、代表的には非熱可塑性ポリイミドフィルムの片面または両面に、熱可塑性ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸、例えば一般式(1)で示したようなポリアミド酸を流延または塗布した後、該ポリアミド酸を熱的方法または化学的方法でイミド化および乾燥してポリイミド積層体を得る方法である。また、熱可塑性ポリイミドが溶媒可溶性であればその溶液を非熱可塑性ポリイミド上に塗布後乾燥することによっても得る事ができる。あるいは、熱可塑性ポリイミドのシートを製造し、非熱可塑性ポリイミドフィルムに熱融着させる方法も適用できる。

【0042】

【化10】



一般式(1)

非熱可塑性ポリイミドフィルムの少なくとも一方の面に熱可塑性ポリイミド層を形成する場合熱可塑性ポリイミド層の厚さは $10\mu\text{m}$ 以下、 $0.01\mu\text{m}$ 以上である事が望ましく、 $5\mu\text{m}$ 以下、 $0.1\mu\text{m}$ 以上である事がより好ましい。熱可塑性ポリイミド層は薄過ぎると接着性の発現効果が弱くなり本発明の効果が期待できなくなってしまう。一方、金属層との強固な接着性の観点からは熱可塑性ポリイミドフィルムの厚さは厚いほど良いが、厚すぎると回路基板の耐熱性や熱膨脹特性などの物性が熱可塑性ポリイミドの物性によって支配される事になる。したがって、回路基板として優れた特性を持つ非熱可塑性ポリイミドフィルムの物性を生かすためには熱可塑性ポリイミド層の厚さは非熱可塑性ポリイミドフィルムより薄い事が必要であり、好ましくは熱可塑性ポリイミド層の厚さは非熱可塑性ポリイミド層の $1/2$ 以下であり、より好ましくは $1/5$ 以下である。

【0043】

熱可塑性ポリイミド表面の10点平均粗さ（以下、 R_z と言う）で $2\mu\text{m}$ 以下好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。表面が平滑であることはライン/スペース $25/25\mu\text{m}$ 以下の高密度回路を形成するのに好適であり、エッチング工程において樹脂表面の凹凸にエッチング残りが生じない点からも好適である。 R_z はJIS B0601等の表面形状に関する規格に規定されており、その測定には、JIS B0651の触針式表面粗さ計やB0652の光波干渉式表面粗さ計を用いることができる。本発明では、光波干渉式表面粗さ計ZYG O社製New View 5030システムを用いて高分子フィルムの10点平均粗さを測定した。

【0044】

また、コアフィルムとして、金属箔や金属板あるいはガラスクロスに樹脂を含浸させた基板（例えばガラスエポキシ基板）を用いることも可能である。

【0045】

また、非熱可塑性ポリイミドフィルム的一方の面に熱可塑性ポリイミド樹脂層を形成し、もう一方の面に該熱可塑性ポリイミド樹脂と同じまたは異なる種類の接着性を有する樹脂層を形成することもできる。このような積層体とすることで内層基板との積層に好適な接着剤層を有する構成とすることで、ビルドアップ多層プリント配線板の製造に好適に用いられる。

【0046】

次に、熱可塑性ポリイミド樹脂表面のプラズマ処理について説明する。プラズマ処理装置は適当な組成のガスが導入され、所定のガス圧力に保持される。そして放電を開始すると装置内にプラズマが発生するように構成されている。このときグロー放電が得られるよう、ガス組成、ガス圧力を適宜選択する。ここで、プラズマ処理を行う雰囲気中のガス圧力は特に限定されないが、 $10000 \sim 100000 \text{ Pa}$ の範囲の圧力下で行うことが好ましい。 10000 Pa 以下では真空装置などが必要となるし、 100000 Pa 以上では放電がしにくくなるためである。特に、大気圧下で行うことによりプラズマ処理の作業性、生産性が良くなるので好ましい。また、プラズマ処理のガス組成は特に限定されないが、 $10000 \sim 100000 \text{ Pa}$ 中での放電もグロー放電するよう、希ガス元素の単独ガス又は混合ガス雰囲気下で行うのが好ましい。好ましいガス組成は $\text{Ar} / \text{He} / \text{N}_2$ の組合わせである。なお、装置内の空気を該希ガス元素で置換した状態が特に好ましいが、グロー放電を阻害しない程度の空気が混入していても構わない。処理密度はかかる処理により、樹脂表面を化学修飾して親水性官能基（水酸基、カルボン酸基、カルボニル基等）を導入することができる範囲であり、 $10 \sim 100000 \text{ [W} \cdot \text{min} / \text{m}^2]$ 好ましくは $100 \sim 10000 \text{ [W} \cdot \text{min} / \text{m}^2]$ である。この範囲の密度で処理すると樹脂を劣化することなく、表面の親水性が向上される。

次に、熱可塑性ポリイミド樹脂表面のコロナ処理について説明する。コロナ電極はコロナ処理をすべき長さ、換言すればほぼ熱可塑性ポリイミド樹脂フィルムの幅に成型されており、熱可塑性ポリイミド樹脂フィルムは高度に絶縁されたロールと線条のコロナ電極の間をロールに沿って走行し、コロナ電極に高エネルギー

を作用させてコロナ放電を起こすことにより、熱可塑性ポリイミド樹脂フィルムにコロナ放電処理を施すことができる。このときのコロナ放電処理の電力密度は $10 \sim 100000 \text{ [W} \cdot \text{min} / \text{m}^2]$ 好ましくは $100 \sim 10000 \text{ [W} \cdot \text{min} / \text{m}^2]$ にすることが好ましく、樹脂の種類や厚さ等により経験的に適宜設定される。また、電極の材質は特に制限されず、経験的に適宜選択、設定される。コロナ放電処理を行う際、フィルムの熱膨張により生じる皺を防ぐため、フィルムの幅方向に伸びを付与した後、コロナ放電処理を1回又は複数回にわたって施してもよい。また、コロナ放電処理に引き続いて、フィルムに帯電した静電気の極性と逆極性のイオンを有するイオン化ガスを該フィルムに吹き付けて、静電気を除電するようにしてもよい。

【0047】

次に、熱可塑性ポリイミド樹脂表面のカップリング剤処理について説明する。カップリング剤溶液を付着させる方法として、例えば樹脂表面にカップリング剤溶液を塗布する、樹脂表面をカップリング剤溶液でラビングする、樹脂表面にカップリング剤溶液を吹き付ける、樹脂をカップリング剤溶液に浸漬させるなどの方法を挙げることができる。また、本発明でいうカップリング剤としては、例えば、シラン系、チタネート系、アルミニウム系、又はジルコアルミニウム系のカップリング剤が挙げられる。これらカップリング剤は、分子中にフィルムと反応性を持つ官能基と接着剤と反応性を持つ官能基を合わせ持っており、樹脂と金属層との親和性を高めるための仲介を努めるものである。従って、樹脂表面にカップリング剤溶液を付着させることによりカップリング剤は樹脂の表面成分と反応し、金属層と反応性を持つ官能基を有するカップリング剤の皮膜が樹脂表面に均一に形成され、表面性状を均一化させることができる。なお、前記カップリング剤溶液の濃度を、 $0.005 \sim 30 \text{ wt\%}$ 、更に好ましくは $0.01 \sim 5 \text{ wt\%}$ とすることにより、フィルム表面にむらなく均一にカップリング剤を付着させることができ、カップリング剤の効果も充分に発現させることができる。塗布方式にはロールを用いるロールコート方式やドクタナイフを用いるスプレッド方式をはじめ、マイヤーバーコーティング、グラビアロールコーティング、リバーズロールコーティング、ブラッシコート方式、エアブレード方式、スプレーコート方式、カ

ーテンコート方式、浸漬コート方式などその他種々の方式を挙げることができ、いかなる塗布方式により塗布してもよい。また、カップリング剤としては、例えば、シラン系、チタネート系、アルミニウム系、又はジルコアルミニウム系のカップリング剤が挙げられ、これらカップリング剤は単独で用いても、また数種を混合して用いても良く、経験的に設定することができるが、特にシラン系のカップリング剤を用いることが好ましい。中でも、アミノシラン系のカップリング剤が更に好ましい。これらは、分子中に熱可塑性ポリイミド樹脂の表面成分と結合性を持つ反応性基（メトキシ基、エトキシ基など）と金属層成分と結合性を持つ反応性基（アクリル基、アミノ基、エポキシ基など）を合わせもっており、フィルムと属層の結合を仲介（カップリング）し、両者間の親和性を高めることができる。かかるカップリング剤を具体的に列挙すると、シラン系カップリング剤においては、アクリルシラン系では、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等を挙げることができる。また、アミノシラン系では、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(フェニルメチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-メチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N, N, N-トリメチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N, N, N-トリブチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- ω (アミノヘキシル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N {N' - β (アミノエチル) } - β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。エポキシシラン系では、 β - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラ

ン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン等を挙げることができる。又、チタネート系カップリング剤においては、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルパイロホスフェート）チタネート、テトラオクチルビス（ジトリデシルホスファイト）チタネート、テトライソプロピルビス（ジオクチルホスファイト）チタネート、テトラ（2,2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル）ビス（ジ-トリデシル）ホスファイトチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）オキシアセテートチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ（ジオクチルホスフェート）チタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、イソプロピルトリ（N-アミノエチル-アミノエチル）チタネート、ジクミフェニルオキシアセテートチタネート、ジイソステアロイルエチレンチタネート等を挙げることができる。その他、アルミニウム系カップリング剤においては、アルキルアセトアセテート-アルミニウム-ジイソプロピレート、ジルコアルミニウム系カップリング剤においては、メタクリラトジルコアルミネートを挙げることができる。なお、上記カップリング剤は溶媒に溶解させて溶液として用いるが、該溶媒としてはメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール又はこれらの混合溶媒であるソルミックス等のアルコール系溶媒、アセトン、MEK、2-ペンタノン、3-ペンタノン等のケトン系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒等が挙げられる。これらは単独で用いても、数種を混合させて用いてもよく、また水と混合して用いてもよい。特にメタノールが好ましく用いられる。また、カップリング剤溶液の濃度は、0.005wt%~30wt%であることが好ましく、更には0.01wt%~5wt%であることが好ましい。カップリング剤の濃度が高過ぎると熱可塑性ポリイミド樹脂表面にむらが観られ外観上好ましくなくなり、逆にカップリング剤の濃度が低過ぎると十分な効果が発現されなくなるからである。このようにしてカップリング剤溶液を樹脂表面に

均一に付着させることにより、樹脂の表面成分とカップリング剤とが反応し、樹脂表面にカップリング剤の皮膜が形成され、樹脂の表面性状を均一化させることができるのである。次いで、上記処理工程によりカップリング剤溶液が塗布されて表面性状が均一化された熱可塑性ポリイミド樹脂は乾燥炉に導かれ、樹脂表面に付着した溶液を乾燥させる工程が行われる。乾燥条件としては特に制限はなく、経験的に適宜設定して行われる。

【0048】

次に、熱可塑性ポリイミド樹脂表面の過マンガン酸塩処理について説明する。過マンガン酸塩としては過マンガン酸ナトリウムまたは過マンガン酸カリウムを用いることが好ましく、その濃度は0.1モル/l以上とすることが望ましい。これは濃度が0.1モル/lよりも小さいと熱処理を施した基板表面に対する活性化能力が低くなり処理時間が徒に長くなるほか、表面処理が均一に行なわれなくなるためである。また濃度の上限には特に限定はなく飽和濃度になるまで可能であるが、熱可塑性ポリイミド樹脂に対する表面活性化の効果の点からアルカリ性側で使用するものが好ましい。

【0049】

次に、熱可塑性ポリイミド樹脂表面の紫外線照射処理について説明する。紫外線照射による表面処理には改質と洗浄の2種の効果があり、本発明のように対象が有機物の場合、酸素リッチな極性を有する官能基を生成する。表面処理には、低圧水銀ランプ、エキシマランプ（などが適しているが、低圧水銀ランプが、経済性、放射紫外線の特異性、ランプ管壁が低温であることなどの点で好ましい。低圧水銀ランプはその共鳴線の波長が185nmおよび254nmであり、波長185nmの紫外線は空気中の酸素分子を分解してオゾンを生成するが、このオゾンは波長254nmの紫外線を吸収して分解され励起酸素原子となり被処理面を活性化する。また、紫外線は有機物表面の分子を乖離して軽い水素原子を容易に引き抜くと同時に生成した励起酸素原子の存在により親水性基を生成することとなる。低圧水銀ランプとしては出力25W～400W程度のものが市販されており、適用可能である。本発明の熱可塑性ポリイミド樹脂の表面処理には1～30mW/cm²の照度で10秒～10分の照射が好ましく、処理の強度や安定性

の点から照度 $10 \sim 20 \text{ mW/cm}^2$ 、照射時間 $1 \sim 5$ 分がより好ましい。

【0050】

次に、熱可塑性ポリイミド樹脂表面の電子線照射処理について説明する。有機物分子に電子が衝突するとイオン化や励起が起こり樹脂中にラジカルが発生して反応を開始し、架橋が起こる。一方ラジカル同士による成長鎖の失活などによる成長の停止や活性点の移動も起こる。この様に電子線照射処理はラジカル濃度が高く瞬間的に重合が完結され、架橋密度が高く耐薬品性、耐環境性などの点で優れたものが得られる。電子線照射装置は高真空中でタングステンフィラメントからなる陰極を加熱して熱電子を発生させる。その陰極フィラメント部に負の高電圧を印加することで電子が反発されて高速に加速され、アース電位にある薄い金属箔を通して大気中あるいは不活性ガス中に放出される。この放出された電子を被処理物に照射する。本発明の熱可塑性ポリイミド樹脂の表面処理には電子の加速電圧は $100 \sim 500 \text{ kV}$ の範囲が好ましく、処理の安定性や強度の点から $150 \sim 250 \text{ kV}$ の範囲がより好ましい。電子流は、 $10 \sim 500 \text{ mA}$ の範囲が好ましい。線量は $10 \sim 1000 \text{ kGy}$ の範囲が好ましく、処理の安定性や樹脂に対する有害なダメージの軽減という点から $100 \sim 500 \text{ kGy}$ がより好ましい。

【0051】

次に、熱可塑性ポリイミド樹脂表面の研磨剤を高速投射する表面処理について樹脂表面ににけい砂その他の砂を圧縮空気又は遠心力で吹き付けて処理するサンドブラスト処理を例に挙げて説明する。サンドブラスト処理は樹脂表面に凹凸を形成してフィルムと接着剤との接触面積を増加させると同時に樹脂表面のWBLや汚染層を除去して接着性を向上させる方法であるとされている。サンドブラスト処理装置は、図11に示すように研削材を吹き付けるサンドブラスト吹き出しノズル66と、ノズル66からの吹き出し量（ブラスト量）を調整する調整弁68と、研削材を貯留するホッパー70と、圧縮空気を送り出すエアチャンバー72とを備え、サンドブラスト吹き出しノズル66は可変して熱可塑性ポリイミド樹脂22との角度及び間隔（ブラスト角度、ブラスト距離）を調整できるようにになっている。そして、ブラスト量、ブラスト角度、ブラスト距離を最適な条件に

設定してサンドブラスト処理を行うことができるように構成されている。なお、図 11 には樹脂の片面を処理する装置を示したが、吹き出しノズル 66 を樹脂の両面に配置して両面を処理できるように構成してもよい。また、このように研削材を圧縮空気により樹脂表面に吹き付けるのではなく、高速回転する羽根車により樹脂表面に叩きつけるようにしてもよい。かかるサンドブラスト処理における処理条件は、処理後に研削材や被研削物が熱可塑性ポリイミド樹脂表面に残らず、また、熱可塑性ポリイミド樹脂の強度が低下しないような条件にする必要があるが、かかる処理条件は経験的に適宜設定することができる。具体的には、研削材としてはけい砂その他の研削材が用いられるが、特に粒径が 0.05 ~ 1.0 mm、更には 0.1 ~ 1 mm のけい砂を用いることが好ましい。また、ブラスト距離は 100 ~ 300 mm とするのが好ましく、ブラスト角度は 45 ~ 90 度、更には 45 ~ 60 度とするのが好ましい。また、ブラスト量は 1 ~ 10 kg/min とすることが好ましい。これはサンドブラスト処理により、熱可塑性ポリイミド樹脂表面に該研削材や被研削物が残らないようにし、更に研削深さを制御するためである。なお、研削深さは 0.01 ~ 0.1 μ m にとどめることが好ましく、それにより樹脂の強度が低下しないようにすることができる。なお、研削材としては熱可塑性ポリイミド樹脂より硬度の高い砥粒を用いればよく、研削材を高速投射する表面処理としては、上述したサンドブラスト処理の他にも、ショットブラスト、ショットピーニング、液体ホーニングなどの方法を用いることも可能である。ショットブラスト又はショットピーニングは、研削材として砂の代わりに球状の硬粒（ショット）を用いる方法であり、ブラスト角度、ブラスト距離、ブラスト量その他、硬粒の硬度、粒度などを適正化して行えばよい。また、液体ホーニングは、これらの研削材を液体とともに高速で噴射する方法であり、該研削材が鋼粒の場合には、これらを防錆剤を加えた水に混合したものが用いられる。これらの方法によっても、サンドブラスト処理と同様の効果が得られる。

【0052】

次に、熱可塑性ポリイミド樹脂表面の火炎処理について説明する。熱可塑性ポリイミド樹脂の表面に炎を吹き付ける火炎処理ノズルと、該樹脂を冷却するための冷却ロールを備え、樹脂への熱の影響を少なくして火炎処理を行えるように構

成されている。そして、火炎処理ノズルから吹き出される炎の長さは10～50mmになるように調整されており、かかる火炎処理ノズルは樹脂から5～40mm離れた位置に配置され、炎の先端から火炎長さの1/3の位置で熱可塑性ポリイミド樹脂に火炎処理を施すことができるように構成されている。火炎処理条件については特に制限はなく、樹脂が劣化することのないような条件を選択すればよい。かかる条件は経験上適宜選択可能であるが、1000～2000℃の炎を使用し、母材への熱の影響を少なくするために冷却ロールに巻き付けて処理することが好ましい。冷却ロール温度は10～100℃が好ましく、更には20～50℃が好ましい。火炎ノズルから吹き出される火炎長さは5～100mmにすることが好ましく、更には10～50mmとなるようにすることが好ましい。また、フィルムと火炎処理ノズルの距離は、フィルムが火炎先端から火炎長さの1/2までの位置、特に1/3の位置で処理できるようにすることが好ましい。

【0053】

次に、熱可塑性ポリイミド樹脂表面の親水化処理について説明する。親水化処理には、抱水ヒドラジン $1\sim15\text{mol/l}$ 、アルカリ金属水酸化物を $0.5\sim5\text{mol/l}$ の割合で含有する10～50℃の水溶液を用いる。使用し得るアルカリ金属はナトリウム、カリウム、リチウムなどである。抱水ヒドラジンとアルカリ金属水酸化物の水溶液を使用するのは、抱水ヒドラジンによるイミド結合の切断、アルカリ金属水酸化物による加水分解により熱可塑性ポリイミド樹脂表面を親水性にし、無電解めっきのための触媒核の吸着を容易にするためである。抱水ヒドラジンの濃度が 1mol/l より小さい場合イミド結合の切断が十分に行われず、また抱水ヒドラジン濃度が 15mol/l より大きい場合では無電解めっき層とポリイミド樹脂フィルムとの密着強度が低下する為、抱水ヒドラジンの濃度は $1\sim15\text{mol/l}$ が良い。また、アルカリ金属水酸化物の場合、アルカリ金属水酸化物濃度が 0.5mol/l より小さい場合は加水分解が不十分となり、 5mol/l より大きい場合では密着強度を低下する為、アルカリ金属水酸化物濃度は $0.5\sim5\text{mol/l}$ が良い。親水化のために必要とされる処理時間は条件等により変り、一概に特定できないが、通常は30秒～5分程度である。

。

【0054】

次に本発明にかかる、金属層について説明する。まず、金属層の形成方法としては無電解銅めっきが上げられる。無電解銅めっきの方法としては公知の技術を適用でき、様々な無電解銅めっき処理薬液が市販されている。それぞれの処理工程は各無電解めっき薬液メーカーが推奨条件を開示しているが、個々の適用樹脂に応じて経験的に薬液濃度、処理温度、処理時間等を適正化して用いるのが一般的である。本発明の熱可塑性ポリイミド樹脂への無電解めっき処理工程の条件の1例を（表1）に示す。

【0055】

【表1】

無電解めっきプロセスの1例

処理順序	処理薬液処方		条件
1	クリナセキリガント902（※）	40ml / l	60℃5分
	クリナアディティブ902（※）	3ml / l	
	水酸化ナトリウム	20g / l	
	（水洗）		
2	プリデュサネガントB（※）	20ml / l	室温 1分
	硫酸	1ml / l	
3	アクチバクターネガント834コソク（※）	40ml / l	40℃5分
	水酸化ナトリウム	4g / l	
	ホウ酸	5g / l	
	（水洗）		
4	リデュサネガント（※）	1g / l	室温2分
	水酸化ナトリウム	5g / l	
	（水洗）		
5	ヘーシツクリューションプリントガントMSK-DK（※）	80ml / l	35℃15分
	カッパースリューションプリントガントMSK（※）	40ml / l	
	スタビライザープリントガントMSK-DK（※）	3ml / l	
	リデュサ銅（※）	14ml / l	
	（水洗）		

（※）アトツテクジャパン株式会社製

本発明の熱可塑性ポリイミド樹脂フィルム、および積層体は無電解銅めっきと良好に密着しうる。めっき厚みはその積層体の用途によって適宜選択しうるが、一般的には0.1 μ mから10 μ m程度の範囲が好ましい。めっき厚みがこれより薄いとめっきが表面に均一に析出しないため好ましくない。また、厚すぎるとめっき処理に時間がかかりすぎるばかりでなく細線回路の形成に不利である。特に0.2～1 μ mの厚みとすることはめっき信頼性、細線回路形成性にとって好

適である。前記表1の条件ではめっき厚みは $0.3\ \mu\text{m}$ となる。

【0056】

また、熱可塑性ポリイミド樹脂に無電解ニッケルあるいはコバルトをめっきすることも可能である。これらの金属をめっきすることは、熱可塑性ポリイミド樹脂と金属層の密着性向上する、熱可塑性ポリイミド樹脂層への銅などの拡散を防ぐという効果がある。

【0057】

また、金属層を形成する別の方法としては、真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法、CVD法、等の手法が適用し得る。特に、設備の簡便さ、生産性、得られる導体層と高分子フィルムの接着性などを総合的に判断するとスパッタリング法が好ましい。本発明において金属層のトータルの厚みは $20\ \text{nm}$ 以上 $500\ \text{nm}$ 以下である事が好ましい。

【0058】

スパッタリングを用いる場合は公知の方法を適用できる。すなわちDCマグネトロンスパッタやRFスパッタあるいはそれらの方法に種々改善を加えたものがそれぞれの要求に応じて適宜適用し得る。ニッケルや銅などの導体を効率よくスパッタするためにはDCマグネトロンスパッタが好ましく、薄膜中のスパッタガスの混入を防ぐなどの目的で、高真空中でスパッタする場合にはRFスパッタが適している。DCマグネトロンスパッタについて詳しく説明すると、まず、高分子フィルムを基板として真空チャンバー内にセットし、真空引きをする。通常回転ポンプによる粗引きと拡散ポンプまたはクライオポンプなどを組み合わせて通常 $6 \times 10^{-4}\ \text{Pa}$ 以下まで真空引きする。次いでスパッタガスを導入しチャンバー内を $0.1\ \text{Pa} \sim 10\ \text{Pa}$ 好ましくは $0.1\ \text{Pa} \sim 1\ \text{Pa}$ の圧力とし、金属ターゲットにDC電圧を印可してプラズマ放電を起こさせる。この際、ターゲット上に磁場を形成し、生成したプラズマを磁場内に閉じこめることでプラズマ粒子のターゲットへのスパッタ効率を高める。高分子フィルムにプラズマやスパッタの影響が無いようにしながら、プラズマが生成した状態で数分間から数時間保持して金属ターゲットの表面酸化層を除去する（プレススパッタという）。プレススパッタの終了後、シャッターを開けるなどして高分子フィルムにスパッタを行う

。スパッタ時の放電パワーは好ましくは100W～1000Wの範囲である。また、スパッタするサンプルの形状に従ってバッチ方式のスパッタやロールスパッタが適用される。導入スパッタガスは通常アルゴンなどの不活性ガスを用いるが、少量の酸素を含んだ混合ガスやその他のガスを用いることもできる。

【0059】

また、金属層の密着性を向上するために、該金属層を2層構造とすることも可能である。下地金属としてはチタン、クロム、ニッケル、コバルト、金あるいはこれらの合金が用いられ、特にニッケルあるいはニッケルとクロムの合金を用いる事は特に好ましい。

【0060】

この場合、ニッケルあるいはニッケルとクロムの合金による下地層の厚みは1nm以上、50nm以下が好ましく、3nm以上20nm以下である事がより好ましい。これよりも薄いと接着性を向上する効果が不十分である場合がある。一方、銅層の厚みは10nm以上、1000nm以下である事が望ましく、20nm以上、500nm以下である事がより好ましく、30nm以上、300nm以下である事が最も好ましい。

これらの金属厚みの合計は経済性とセミアディティブ工法により回路形成する場合の給電層除去のためのエッチング性の観点、およびスルーホールを有するプリント配線板をサブトラクティブ工法で30 μ m以下の幅の回路形成する場合のエッチング性の観点より1000nmよりも薄い事が好ましく、500nm以下である事はより好ましく、300nm以下である事が最も好ましい。500nm以上厚いと上記エッチング性が悪くなり、高密度回路パターンを形成するのに不適當である。

次に、該積層体を用いたプリント配線板の製造方法について説明するが本発明の製造方法はこれらに限定されるものではなく、その他の技術・プロセスを組み合わせることも可能である。

【0061】

第一のプリント配線板の製造方法では、熱可塑性ポリイミド樹脂表面に無電解めっき銅等の方法で金属層を形成する。さらに無電解めっき銅上にレジスト膜を

形成し、露光、エッチングにより回路の形成を予定する部分のレジスト被膜を取り除く。次に無電解めっき膜または本発明にかかる金属層が露出する部分を給電電極として使用して電解銅によるパターンめっき法により回路を形成する。ついでレジスト部分を取り除き不要部分の無電解めっきで形成された金属層をエッチングにより取り除いて回路を形成し、プリント配線板を製造する。この方法はセミアディティブ法と呼ばれる方法である。無電解メッキを行う前に、必要に応じてレーザー、ドリル、パンチングなどの方法でスルーホールを開孔し、硫酸、クロム酸、過マンガン酸塩、プラズマなどの方法でデスミア処理を行った後、樹脂表面および孔壁を無電解メッキ処理することでフィルムの表と裏を導通することも可能である。

【0062】

第二のプリント配線板の方法は以下のように行われる。まず上記と同様に、必要に応じて適宜スルーホールの開孔、デスミア処理を行った熱可塑性ポリイミド樹脂表面に無電解メッキにより金属層を形成する。次に電解メッキを施し、金属層を通常 $5\ \mu\text{m}$ 以上の厚みとした後、電解メッキ層表面にレジスト膜を形成し、露光工程、現像により回路の形成しない部分のレジスト膜を除去し、次にエッチングにより不要な金属層を取り除き回路を形成し、プリント配線板を製造する。この方法はサブトラクティブ法と言われている。

【0063】

第三のプリント配線板の方法は以下のように行われる。まず、必要に応じて適宜スルーホールの開孔、デスミア処理を行った熱可塑性ポリイミド樹脂表面にスパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法または化学蒸着法のいずれかの方法により金属層を形成する。その後に前記のセミアディティブ法あるいはサブトラクティブ法を用いて回路を形成し、プリント配線板を製造する。

【0064】

第四のプリント配線板の方法は以下のように行われる。まず、すでに内層回路が形成された内層基板に熱可塑性ポリイミド樹脂積層体を少なくとも基板の外層側が熱可塑性ポリイミド樹脂となる様に積層し、必要に応じて適宜ビアホール、スルーホールの開孔、デスミア処理を行ったあと、熱可塑性ポリイミド樹脂表面

に無電解メッキ法あるいはスパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法または化学蒸着法のいずれかの方法により金属層を形成する。その後前記のセミアディティブ法あるいはサブトラクティブ法を用いて回路を形成し、多層プリント配線板を製造する。

【0065】

この他にも、多種多様なプリント配線板の製造方法が本発明に適用できる。これらの両面プリント配線板や多層プリント配線板においては層間接続のためにスルーホールやビアホールを形成し、ホールクリーニングのためのデスミア処理、層間接続の為の無電解めっき処理が必須となるが、本発明のプラズマ処理、コロナ処理、カップリング剤処理、過マンガン酸塩処理、紫外線照射処理、電子線照射処理、研磨剤を高速投射する表面処理、火炎処理、親水化処理、から選択される1種または複数の処理を組合わせて表面処理した熱可塑性ポリイミド樹脂フィルムを用いることによって、デスミア液や無電解銅めっき液（通常強アルカリ性）に対する耐性も十分であり、また、無電解メッキとの密着性が高くさらにプレッシャークッカーテストを行うと密着力が大幅に低下するという問題を解決した良好な両面あるいは多層プリント配線板を製造しうる。

【0066】

【実施例】

以下に実施例を挙げて、本発明の効果を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではなく、当業者は本発明の範囲を逸脱することなく、種々の変更、修正、及び改変を行い得る。なお、実施例中の種々のポリイミドフィルムの作製、金属層の作製、測定、評価法は以下の方法で行った。

【0067】

（実施例1）

（非熱可塑性ポリイミドフィルムの作製）

ピロメリット酸二無水物／p-フェニレンビス（トリメリット酸モノエステル酸無水物）／p-フェニレンジアミン／4，4'-ジアミノジフェニルエーテルをモル比で1／1／1／1の割合で合成したポリアミド酸の17wt%のN，N-ジメチルアセトアミド溶液90gに無水酢酸17gとイソキノリン2gからなる

転化剤を混合、攪拌し、遠心分離による脱泡の後、アルミ箔上に厚さ $300\mu\text{m}$ で流延塗布した。攪拌から脱泡までは 0°C に冷却しながら行った。このアルミ箔とポリアミド酸溶液の積層体を 110°C 4 分間加熱し、自己支持性を有するゲルフィルムを得た。このゲルフィルムの残揮発分含量は $30\text{wt}\%$ であり、イミド化率は 90% であった。このゲルフィルムをアルミ箔から剥がし、フレームに固定した。このゲルフィルムを 300°C 、 400°C 、 500°C で各 1 分間加熱して厚さ $25\mu\text{m}$ の非熱可塑性ポリイミドフィルムを製造した。

【0068】

(熱可塑性ポリイミド前駆体の作製法)

ジアミン成分として 2, 2' - ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] プロパンを N, N - ジメチルホルムアミドに均一に溶解し、攪拌しながら酸二無水物成分として 3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とエチレンビス (トリメリット酸モノエステル酸無水物) のモル比 4 : 1 でかつ酸二無水物成分とジアミン成分が等モルになるように添加し、約 1 時間攪拌し、固形分濃度 $20\text{wt}\%$ の熱可塑性ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸の N, N - ジメチルホルムアミド溶液を得た。

【0069】

(積層ポリイミドフィルムの製造)

前記非熱可塑性ポリイミドフィルムをコアフィルムとして用い、両面に熱可塑性ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸の N, N - ジメチルホルムアミド溶液をグラビヤコーターを用いて塗布した。塗布後、加熱処理により溶媒乾燥、およびポリアミド酸のイミド化を行い、最終加熱温度 390°C で非熱可塑性ポリイミド層と熱可塑性ポリイミド層からなる積層ポリイミドフィルムを製造した。光波干渉式表面粗さ計 Z Y G O 社製 New View 5030 システムを用いて、得られた積層ポリイミドフィルムの、熱可塑性ポリイミド層の表面の 10 点平均粗さを測定したところ $0.1\mu\text{m}$ であった。

【0070】

(熱可塑性ポリイミド樹脂層の表面処理)

得られた前記方法で製造した積層ポリイミドフィルムの片方の面に、ガス組成

はアルゴン／ヘリウム／窒素の分圧比が8／2／0.2とし、圧力13300Pa、

a、処理密度1000 [W・分/m²]にてプラズマ処理を行った。

(金属層の形成)

前記方法で製造し、表面処理した熱可塑性ポリイミド樹脂の片方の面に、(表2)に示す方法でデスミア、無電解銅メッキをして熱可塑性ポリイミド樹脂表面に無電解銅めっき被膜を形成し、引き続いて硫酸銅めっき浴(ハイスロー浴)を用い、電流密度2A/dm²で40分間電気めっきし、銅厚みを18μmとした。尚、めっき浴の添加剤として奥野製薬社製トップルチナメークアップ(10ml/1)及びトップルチナ81-HL(2.5ml/1)を用いた。

【0071】

【表2】

デスミア、無電解めっきプロセス

処理順序	処理薬液処方		条件
1	スウェリングセキリガントP(※)	500ml/1	60℃5分
	水酸化ナトリウム	3g/1	
	(水洗)		
2	コンセントレトコンパクトCP(※)	550ml/1	80℃5分
	水酸化ナトリウム	40g/1	
	(水洗)		
3	リダクションソリューションセキリガントP500(※)	70ml/1	40℃5分
	硫酸	50ml/1	
	(水洗)		
4	クリナーセキリガント902(※)	40ml/1	60℃5分
	クリナーアディティブ902(※)	3ml/1	
	水酸化ナトリウム	20g/1	
	(水洗)		
5	プリティップネガントB(※)	20ml/1	室温1分
	硫酸	1ml/1	
6	アチベーターネガント834コンパ(※)	40ml/1	40℃5分
	水酸化ナトリウム	4g/1	
	ホウ酸	5g/1	
	(水洗)		
7	リデュサーネガント(※)	1g/1	室温2分
	水酸化ナトリウム	5g/1	
	(水洗)		
8	ヘーシクルソリューションプリントガントMSK-DK(※)	80ml/1	35℃15分
	カップソリューションプリントガントMSK(※)	40ml/1	
	スプレイザープリントガントMSK-DK(※)	3ml/1	
	リデュサー銅(※)	14ml/1	
	(水洗)		

(※) アトツテクジャパン株式会社製

(常態での接着強度の測定)

得られた銅／熱可塑性ポリイミド樹脂／非熱可塑性ポリイミドフィルム積層体の表面銅をパターン幅3mmにエッチングし、IPC-TM-650-method. 2. 4. 9に従い、剥離角度90度、剥離速度50mm/minで測定した。

【0072】

(プレッシャークッカー後の接着強度の測定)

前記パターン幅3mmにエッチングした銅／熱可塑性ポリイミド樹脂／非熱可塑性ポリイミドフィルム積層体を121℃、100%RH、の条件で96時間暴露した後、IPC-TM-650-method. 2. 4. 9に従い、剥離角度90度、剥離速度50mm/minで測定した。

【0073】

(微細回路の形成)

表面処理した熱可塑性ポリイミド樹脂／非熱可塑性ポリイミドフィルム積層体に無電解銅めっきを用い、セミアディティブ法を用いて $L/S = 15/15\mu m$ の回路を形成した。金属層／熱可塑性ポリイミド層界面が平滑であり($R_z = 0.1\mu m$)エッチング残りが発生せず良好な回路を形成出来た。

【0074】

(実施例2)

プラズマ処理を処理密度1000「 $W \cdot min/m^2$ 」のコロナ処理に代える以外は実施例1と同様の方法で積層体を製造し、常態、及びプレッシャークッカー後の接着強度を測定した。また、得られた熱可塑性ポリイミド層／非熱可塑性ポリイミドフィルムなる積層体を用い、セミアディティブ法を用いて $L/S = 15/15\mu m$ の回路を形成した。金属層／熱可塑性ポリイミド層界面が平滑であり($R_z = 0.1\mu m$)エッチング残りが発生せず良好な回路を形成出来た。

【0075】

(実施例3)

プラズマ処理をカップリング剤溶液としてγ-アミノプロピルトリエトキシシラン(シランカップリング剤KBE903;信越化学工業(株)製)の0.1wt%メタノール溶液を用いたカップリング剤処理に代える以外は実施例1と同様の方

法で積層体を製造し、常態、及びプレッシャークッカー後の接着強度を測定した。また、得られた熱可塑性ポリイミド層／非熱可塑性ポリイミドフィルムなる積層体を用い、セミアディティブ法を用いて $L/S = 15/15 \mu m$ の回路を形成した。金属層／熱可塑性ポリイミド層界面が平滑であり ($R_z = 0.1 \mu m$) エッチング残りが発生せず良好な回路を形成出来た。

【0076】

(実施例4)

プラズマ処理に代わって、アトテックジャパン製コンセントレートコンパクトCPを550mlと水酸化ナトリウムを40gを溶解し、体積を水で1リットルに調製した過マンガン酸ナトリウム水溶液に80℃で5分浸漬する以外は実施例1と同様の方法で積層体を製造し、常態、及びプレッシャークッカー後の接着強度を測定した。また、得られた熱可塑性ポリイミド層／非熱可塑性ポリイミドフィルムなる積層体を用い、セミアディティブ法を用いて $L/S = 15/15 \mu m$ の回路を形成した。金属層／熱可塑性ポリイミド層界面が平滑であり ($R_z = 0.1 \mu m$) エッチング残りが発生せず良好な回路を形成出来た。

【0077】

(実施例5)

プラズマ処理を、照度 $20 mW/cm^2$ 、照射時間5分間の紫外線照射処理に代える以外は実施例1と同様の方法で積層体を製造し、常態、及びプレッシャークッカー後の接着強度を測定した。また、得られた熱可塑性ポリイミド層／非熱可塑性ポリイミドフィルムなる積層体を用い、セミアディティブ法を用いて $L/S = 15/15 \mu m$ の回路を形成した。金属層／熱可塑性ポリイミド層界面が平滑であり ($R_z = 0.1 \mu m$) エッチング残りが発生せず良好な回路を形成出来た。

【0078】

(実施例6)

プラズマ処理を、照射線量 $500 kGy$ の電子線照射処理に代える以外は実施例1と同様の方法で積層体を製造し、常態、及びプレッシャークッカー後の接着強度を測定した。また、得られた熱可塑性ポリイミド層／非熱可塑性ポリイミドフ

ィルムなる積層体を用い、セミアディティブ法を用いて $L/S = 15/15 \mu m$ の回路を形成した。金属層／熱可塑性ポリイミド層界面が平滑であり ($R_z = 0.1 \mu m$) エッチング残りが発生せず良好な回路を形成出来た。

【0079】

(実施例7)

プラズマ処理を、粒径 $0.1 \sim 1 mm$ のけい砂を使用し、吹き出しノズルとポリイミドフィルムとの角度、間隔をそれぞれ 45 度、 $100 mm$ とし、吹き出し量 $6 kg/min$ としたサンドブラスト処理に代える以外は実施例1と同様の方法で積層体を製造し、常態、及びプレッシャークッカー後の接着強度を測定した。また、得られた熱可塑性ポリイミド層／非熱可塑性ポリイミドフィルムなる積層体を用い、セミアディティブ法を用いて $L/S = 15/15 \mu m$ の回路を形成した。金属層／熱可塑性ポリイミド層界面が平滑であり ($R_z = 0.1 \mu m$) エッチング残りが発生せず良好な回路を形成出来た。

【0080】

(実施例8)

プラズマ処理を、 $1600^\circ C$ の炎を用い、冷却ロール温度を $50^\circ C$ とし、火炎の先端から火炎長さの $1/3$ のところをフィルムが走行するようにした火炎処理に代える以外は実施例1と同様の方法で積層体を製造し、常態、及びプレッシャークッカー後の接着強度を測定した。また、得られた熱可塑性ポリイミド層／非熱可塑性ポリイミドフィルムなる積層体を用い、セミアディティブ法を用いて $L/S = 15/15 \mu m$ の回路を形成した。金属層／熱可塑性ポリイミド層界面が平滑であり ($R_z = 0.1 \mu m$) エッチング残りが発生せず良好な回路を形成出来た。

(実施例9)

プラズマ処理を抱水ヒドラジンを $5 mol/1$ 、水酸化ナトリウム物を $1 mol/1$ の割合で含有する水溶液に $30^\circ C$ で2分間浸漬する親水化処理に代える以外は実施例1と同様の方法で積層体を製造し、常態、及びプレッシャークッカー後の接着強度を測定した。また、得られた熱可塑性ポリイミド層／非熱可塑性ポリイミドフィルムなる積層体を用い、セミアディティブ法を用いて $L/S = 15/1$

5 μm の回路を形成した。金属層／熱可塑性ポリイミド層界面が平滑であり ($R_z = 0.1 \mu\text{m}$) エッチング残りが発生せず良好な回路を形成出来た。

【0081】

(比較例1)

実施例1記載の方法で得られた非熱可塑性ポリイミドフィルムに熱可塑性ポリイミド樹脂層を形成しない以外は実施例1と同様の方法で積層体を製造し、常態、及びプレッシャークッカー後の接着強度を測定した。また、得られた熱可塑性ポリイミド層／非熱可塑性ポリイミドフィルムなる積層体を用い、セミアディティブ法を用いて $L/S = 15/15 \mu\text{m}$ の回路を形成した。金属層／熱可塑性ポリイミド層界面の密着が弱くパターンが剥れプリント配線板が製造できなかった。

【0082】

(比較例2)

プラズマ処理を、照射線量 500 kGy の電子線照射処理に代える以外は比較例2と同様の方法で積層体を製造し、常態、及びプレッシャークッカー後の接着強度を測定した。また、得られた熱可塑性ポリイミド層／非熱可塑性ポリイミドフィルムなる積層体を用い、セミアディティブ法を用いて $L/S = 15/15 \mu\text{m}$ の回路を形成した。金属層／熱可塑性ポリイミド層界面の密着が弱くパターンが剥れプリント配線板が製造できなかった。

【0083】

(比較例3)

プラズマ処理を、アトテックジャパン製コンセントレートコンパクトCPを 550 ml と水酸化ナトリウムを 40 g を溶解し、体積を水で 1 リットルに調製した過マンガン酸ナトリウム水溶液に 80℃で 5 分浸漬するに代える以外は比較例2と同様の方法で積層体を製造し、常態、及びプレッシャークッカー後の接着強度を測定した。また、得られた熱可塑性ポリイミド層／非熱可塑性ポリイミドフィルムなる積層体を用い、セミアディティブ法を用いて $L/S = 15/15 \mu\text{m}$ の回路を形成した。金属層／熱可塑性ポリイミド層界面の密着が弱くパターンが剥れプリント配線板が製造できなかった。

(比較例4)

$R_z = 3 \mu m$ に粗面化したエポキシ樹脂基板に表1の処理4～8を行い、基板表面に金属層を形成し、これを用いてセミアディティブ法で $L/S = 15/15 \mu m$ の回路を形成したが、樹脂表面にエッチング残りがあり、良好な回路を形成できなかった。

実施例1～9及び比較例1～3の接着強度の測定結果を表3に示す。

【0084】

【表3】

	ポリイミド樹脂	表面処理	無電解銅めっきの密着力	
			(常態)	(PCT後)
実施例1	熱可塑性ポリイミド	コロナ	7	4
実施例2		プラズマ	8	5
実施例3		カップリング剤	7	4
実施例4		過マンガン酸塩	7	4
実施例5		紫外線照射	8	5
実施例6		電子線照射	7	4
実施例7		サンドブラスト	7	4
実施例8		火炎	6	3
実施例9		親水化	7	4
比較例1	非熱可塑性ポリイミド	プラズマ	1	0.1
比較例2		電子線	2	0.2
比較例3		過マンガン酸塩	1	0.1

【0085】

【発明の効果】

この様に、プラズマ処理、コロナ処理、カップリング剤処理、過マンガン酸塩処理、紫外線照射処理、電子線照射処理、研磨剤を高速投射する表面処理、火炎処理、親水化処理、から選択される1種または複数の処理を組合わせて表面処理した熱可塑性ポリイミド樹脂は、無電解メッキやスパッタリングなどの金属元素を堆積して金属層を形成する方法に適しており、これらの方法で得られた熱可塑性ポリイミド樹脂／金属層積層体を用いることで平滑な熱可塑性ポリイミド樹脂表面に強固に密着し、耐環境性に優れたプリント配線板を製造しうる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ポリイミド樹脂と強固に密着し、かつデスミア等の強アルカリ性の薬液処理によっても、あるいはプレッシャークッカーテストのような高温高湿環境においても剥離しない金属層を形成する。

【解決手段】 プラズマ処理、コロナ処理、カップリング剤処理、過マンガン酸塩処理、紫外線照射処理、電子線照射処理、研磨剤を高速投射する表面処理、火炎処理、親水化処理、から選択される 1 種または複数の処理を組合わせて表面処理した熱可塑性ポリイミド樹脂フィルムおよび、それを用いた積層体は無電解めっきあるいはスパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法または化学蒸着法のいずれかの方法あるいはこれらを組み合わせての金属層を形成する。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 7 1 0 5 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 0 9 4 1]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 7 日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号
氏 名	鐘淵化学工業株式会社